

21.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 1 4 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 1 4 0 1]

出 願 人
Applicant(s): ローツェ株式会社
 大研化学工業株式会社
 独立行政法人科学技術振興機構

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

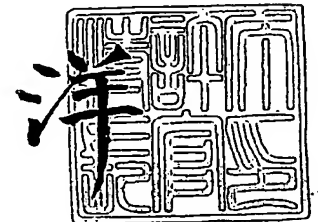
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 6 8 0 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 R03013
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/68
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県深安郡神辺町字道上 1 5 8 8 番地の 2 ローツェ株式会社
 内
 【氏名】 櫻井 俊男
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県深安郡神辺町字道上 1 5 8 8 番地の 2 ローツェ株式会社
 内
 【氏名】 内山 昌彦
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市西条土与丸 1 丁目 2 番 1 2 - 3 0 5 号
 【氏名】 坂上 弘之
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市鏡山 3 丁目 1 0 - 2 3 科学技術振興事業団研究
 成果活用プラザ広島内
 【氏名】 富本 博之
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市西条中央 6 丁目 2 6 - 2 6 エルドラード A 番館 6
 0 1
 【氏名】 高萩 隆行
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市高屋美が丘 8 丁目 9 - 3
 【氏名】 新宮原 正三
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会社内
 【氏名】 石川 佐千子
【特許出願人】
 【識別番号】 591213232
 【氏名又は名称】 ローツェ株式会社
 【代表者】 崎谷 文雄
【特許出願人】
 【識別番号】 591040292
 【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社
 【代表者】 原田 昭雄
【特許出願人】
 【識別番号】 503360115
 【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
 【代表者】 沖村 憲樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 088352
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともダイヤモンド微粒子と分散媒とからなる液状組成物において、前記液状組成物が、アミン性物質を含有していることを特徴とする液状組成物。

【請求項 2】

前記分散媒が水性物質であることを特徴とする請求項 1 に記載の液状組成物。

【請求項 3】

前記アミン性物質が、沸点が 5 0 ℃以上 3 0 0 ℃以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 いずれかに記載の液状組成物。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 いずれかに記載の液状組成物を塗布して得られるダイヤモンド微粒子からなる膜状物。

【請求項 5】

請求項 4 の膜状物を低誘電率膜として用いる電子部品。

【請求項 6】

粗ダイヤモンド微粒子を酸化剤中で加熱処理した後、水洗し、アルカリ性物質を添加することを特徴とするダイヤモンド微粒子液状組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ダイヤモンド微粒子液状組成物及びその製造方法、膜状物及びこの膜状物を用いた電子部品。

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ダイヤモンド微粒子を分散させた液状組成物と、絶縁膜としてダイヤモンド微粒子からなるポーラス構造低誘電率薄膜と、この低誘電率薄膜を有する高集積度、高速動作型の半導体集積回路素子などの電子部品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

半導体集積回路素子のうち、特に超 L S I デバイスでは、配線の微細化・高集積化に伴い、デバイス中に作られる配線を通る信号の遅延が、消費電力を低下させようという問題とともに大きな課題となっている。特に高速ロジックデバイスでは、配線の抵抗や分布容量による R C 遅延が最大の課題となっており、中でも分布容量を小さくするために、配線間の絶縁材料に低誘電率の材料を用いることが必要とされている。

【0 0 0 3】

従来、半導体集積回路内の絶縁膜としては、シリカ膜 (S i O 2) 、酸化タンタル膜 (T a 2 O 5) 、酸化アルミニウム膜 (A l 2 O 3) 、窒化膜 (S i 3 N 4) などが使用され、特に多層配線間の絶縁材料として、窒化膜、有機物やフッ素を添加したシリカ膜が低誘電率膜として使用され、或いは、検討されている。また、さらなる低誘電率化のための絶縁膜として、フッ素樹脂、発泡性有機シリカ膜を焼成したシリカ膜、シリカ微粒子を堆積したポーラスシリカ膜などが検討されている。

【0 0 0 4】

他方、ダイヤモンドは熱伝導度や機械的強度が、他の材料より優れているため、集積度が高く発熱量の多い半導体デバイスには、放熱に好適な材料として、近年、研究されている。例えば、特開平 6 - 9 7 6 7 1 号公報では、スパッタ法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法などの製膜法により、厚さ 5 μ m のダイヤモンド膜を提案している。また、特開平 9 - 2 6 3 4 8 8 号公報では、ダイヤモンド微粒子を基板上に散布し、これを核に C V D (化学蒸着堆積) 法により炭素を供給してダイヤモンド結晶を成長させる製膜法を提案している。

【0 0 0 5】

本発明者らは、すでに特開 2 0 0 2 - 1 1 0 8 7 0 号公報に提示したように、ポーラス構造のダイヤモンド微粒子膜によって比誘電率 2 . 7 2 を得た。また、特開平 2 0 0 2 - 2 8 9 6 0 4 号公報では、ヘキサクロロジシロキサン処理によりダイヤモンド微粒子間を架橋結合させて強化する方法を提案したが、この処理によっても、同等な比誘電率が得られることを示した。さらに本発明者らは、ダイヤモンド微粒子を精製することにより、比誘電率 2 . 1 が得られることを学会で発表している。

【0 0 0 6】

..... 【特許文献 1】 特開平 6 - 9 7 . 6 7 . 1 号公報

..... 【特許文献 2】 特開平 9 - 2 5 1 1 1 0 号公報

..... 【特許文献 3】 特開平 9 - 2 6 3 4 8 8 号公報

..... 【特許文献 4】 特開 2 0 0 2 - 1 1 0 8 7 0 号公報

..... 【特許文献 5】 特開 2 0 0 2 - 2 8 9 6 0 4 号公報

..... 【非特許文献 1】 第 5 0 回応用物理学関係連合講演会要旨集 N O . 2 , p 1 9 3 (2 0 0 3)

【0 0 0 7】

ここで、従来、低誘電率として知られている材料を次表に列挙する。

材料名	比誘電率
シリカ (プラズマ C V D 法)	4 . 2 ~ 5 . 0
フッ素添加シリカ	3 . 7

ダイヤモンド	5. 68
ポーラスシリカ	1. 5~2. 5
ポーラスダイヤモンド	2. 1~2. 72
ポリイミド	3. 0~3. 5
ポリテトラフルオロエチレン	1. 9
空気	1. 0

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

前述のように、さらなる集積度の向上のために、フッ素添加シリカの比誘電率 3.7 を下まわる材料を得るために種々研究がなされている。シリカ膜は、それ自体は電気陰性度の高い酸素と珪素の 2 種類の元素からなるため、配向分極が残り低誘電率膜としては不十分であることから、発泡法あるいは微粒子によるポーラスシリカが検討されている。しかし、これらは強度が不十分で実用化には至っていない。また、フッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレンは、十分な比誘電率を有するものの、半導体製造工程における空気中での要求耐熱性 400℃ 以上という過酷な条件が満たされないため使用することが出来ない。ポリイミドは耐熱性樹脂ではあるが、400℃ 以上では炭化してしまい、やはり使用することが出来ない。

【0009】

本発明者らは、前述のように十分な比誘電率と強度の低誘電率膜を得たが、さらに研究を進めると、基板に塗布する前のダイヤモンド微粒子水性液状組成物の濃度が一定であるにもかかわらず粘度が不安定であり、長時間放置するとゼリー状にゲル化するものがあるなど液状組成物が不安定で、ポーラス構造の膜が安定して得られなかった。特開平 9-251110 号公報には、この粘度不安定さについては触れていないが、硫酸や硝酸などで処理することによって親水性ダイヤモンド微粒子が得られるのは、粒子表面に水酸基が生成しているからであると説明し、分散媒として水やアルコールを提案している。しかし、本発明者らがダイヤモンド微粒子水性液状組成物にエチルアルコールを添加したところ、粘度は低下したがゲル化現象は解決できなかった。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

元来、爆発法で製造されたダイヤモンド微粒子粗原料は、不純物として非晶性炭素やグラファイトを含有しているため、本発明者らは、濃硫酸や濃硝酸で酸化して不純物を除去している。本発明者らは、この研究の過程で、処理後、十分水洗した後であっても PH は 2.0 から 4.5 の酸性を示し、ダイヤモンド微粒子が濃硝酸、硝酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過酸化水素などの酸化剤で処理されると、その表面には、ヒドロキシル基のみならずカルボキシ基を生成し、また濃硫酸で処理されると、これらに加えてさらにスルホ基が生成することを見出した。尚、本発明では、濃硫酸も酸化剤の範疇にに入れる。

【0011】

そこで本発明者らは、ダイヤモンド微粒子と水性分散媒とからなる液状組成物に、アルカリ性物質を添加すると、粘度が劇的に低下してゲル化せず、数週間放置しても安定なコロイド状態が持続することを見出し、本発明に至った。アルカリ物質のなかでも特にアミン性物質が、本発明の最終目的物である半導体素子にとって好ましいものである。

【0012】

本発明で用いるアルカリ性物質とは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどと、アミン性物質がある。アミン性物質とは、アンモニア、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、N-モノアルキルアミノエタノール、N, N-ジアルキルアミノエタノール、アニリン、N-モノアルキルアニリン、N, N-ジアルキルアニリン、モルホリン、N-アルキルモルホリン（前記アルキル基は C1~C6）、モノ（アルキル置換フェニル）アミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ベンジルアミン、N-モノアルキルベンジルアミン、N, N-ジアルキルベンジルアミン、N-ア

ルキルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ピリジン、アルキル置換ピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどである。

【0013】

これらアミン製物質のうち、沸点が50℃以上300℃以下、好ましくは50℃以上200℃以下のアミンが好ましい。なぜなら、ダイヤモンド微粒子表面のカルボキシ基、スルホキシ基と造塩しているアミン性物質が、室温で液状組成物から揮散する事がなく、成膜後、分散媒とともに加熱によって揮散させることが好ましいからである。

【0014】

本発明のダイヤモンド微粒子液状組成物は、分散媒として、水、メタノール、エタノール、n（またはiso）-プロパノール、n（またはiso、sec、あるいはtert）-ブタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、o（または/及びm、p）-キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ガソリン、灯油、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどからなる群から選ばれる少なくとも1種を単独または数種を混合して用いることができる。これらのうち、ダイヤモンド微粒子表面のカルボキシ基、スルホ基とイオン反応させるために、水がもっとも好適であるが、これにメタノールやエタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど親水性有機分散媒を添加してもよい。他方、本発明では、ダイヤモンド微粒子に前記アミン性物質のうち特定のものを選んで添加すると親油性となり有機系分散媒にも良好に分散する。

【0015】

ダイヤモンド微粒子は、その精製工程の前、または/及びアミン添加前に一次粒子に分散させる事ができる。この分散方法としては、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミルなど公知の装置を使用することができる。また、分散剤として公知のアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、各種消胞剤を使用することができる。ただし、薄膜化して電子材料として利用する場合は、金属イオンを含有しない物質を用いる事が好ましい。

【0016】

本発明のダイヤモンド微粒子液状組成物は、前記のアルカリ物質添加により粘度が低くなっているため、用途によっては粘度を調節するために、ダイヤモンド微粒子濃度を調整してもよいし、増粘材を添加して調節してもよい。増粘材としては、水性分散媒中ではポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルローズ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールなど、また、油性分散媒中ではポリスチレン、ポリアクリル酸エステルなどを用いる事ができる。これらの中ではポリエチレングリコールが好ましく、その分子量は200から1000万の範囲のものが使用できる。

【0017】

粘度が安定し且つ任意の粘度が得られるため、液状組成物の塗布装置としてあらゆる型式、例えばスピン塗布装置、スプレー塗布装置、バーコータ、ナイフコータ、インクジェット塗布装置などが使用できるようになった。また、ゲル化することがないため液状組成物のパイプ輸送も可能である。

【0018】

本発明に用いる原料ダイヤモンド微粒子は、粒子径が1nmから1000nmの固体粒子で、好ましくは2nmから100nmの粒子である。また、ダイヤモンド純度は95%以上に精製されている事が好ましく、不純物としてはグラファイトや非晶質炭素が少量ふくまれていてもよい。

【0019】

前記本発明のダイヤモンド微粒子液状組成物は、基板上に塗布して、空隙を有するダイヤモンド微粒子低誘電率膜を製造する事ができる。空隙率は、40%から70%である事が好ましい。塗布後、この膜はヘキサクロルジシロキサンなどで強化してもよい。また、この低誘電率膜は電気的特性を向上させるために、バリウム塩などの水溶液で処理し、ダイヤモンド微粒子表面にあるカルボキシ基やスルホ基を不溶化してもよい。

【0020】

本発明のダイヤモンド微粒子膜は、空隙を有しているため、当然その表面は粗であるから、表面緻密化を行う事ができる。そのためには、SOG (Spin on Glass) 法、SG (Silicate Glass) 膜法、BPSG (ホウ素燐SG) 膜法、プラズマCVD法など公知の方法を用いる事ができる。

【0021】

本発明は、前記ダイヤモンド微粒子低誘電率膜を有する半導体集積回路素子を含む。即ち、回路を描画した単結晶シリコン基板や、導電膜や回路を描画したガラス基板に、前記液状組成物を塗布して絶縁膜を形成させ、所望の処理を公知の方法を利用して、高集積度、高速動作型の半導体集積回路素子などの電子部品を、製造することができる。この他、本発明の低誘電率膜を有する一般の半導体素子やマイクロマシン、コンデンサなどの電子部品であってもよい。

【発明の効果】

【0022】

本発明によって、ダイヤモンド微粒子液状組成物はゲル化することなく、安定した低い粘度を維持することができ、パイプ輸送も可能になり、塗布装置としてあらゆる型式のものが利用できるため、低誘電率膜を有する半導体集積回路素子などの工業化にむけて大きな前進をすることができた。アミン性物質など揮発性添加剤は、加熱処理により揮散させることができ、絶縁膜に残存する事もないため悪影響を及ぼす事もない。また、工業用研磨剤など安定した粘度特性を要求される用途への展開も可能となった。尚、工業用研磨剤などには、残留しても問題とならない苛性ソーダ、苛性カリウム、水酸化リチウムなどアルカリ性物質を使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下に本発明の実施例を記すが、本発明は実施例にのみ限定されるものではない。

【実施例1】

【0024】

<原料ダイヤモンドの精製>

爆発法で製造した市販のクラスタダイヤモンド(ラマンスペクトル法測定:ダイヤモンド80%、グラファイト6%、非晶質炭素約10%、炭素一重結合成分4%)0.6gを10%濃硝酸-濃硫酸55mlとともに石英製フラスコに入れ、300から310℃で2時間煮沸した。室温に冷却した後、多量の水を加えて遠心分離しそれに続くデカンテーションを繰り返して、PHが3を超えるまで精製すると、特に分散剤を加えなくとも沈殿しない灰色の分散液を得た。これを乾燥して精製ダイヤモンド微粒子とした。この純度を測定したところ、ダイヤモンド96.5%、グラファイト1.5%、非晶質炭素約0%、炭素一重結合成分2.5%であった。

【0025】

<液状組成物の調製>

石英製ピーカに、精製ダイヤモンド微粒子5重量%となるように水とともに仕込み、ポリエチレングリコール600を1重量%となるように添加し、超音波水槽にそのピーカを浸して2時間かけて十分分散させて粘稠な分散液を得た。これに、0.1重量%のジメチルアミノエタノールを添加してよく攪拌しE型粘度計(東京計器製、25.0℃)で、10rpmから100rpmまで回転数を上昇させて粘度を測定したところ、図1の三角印ラインのように1から1.5mPa・secとほぼ一定であった。逆に、高い回転数から下げながら測定したところ、同じラインに乗り、変化は見られず、1ヶ月放置しても低粘度のままであった。この低粘度液状組成物を、市販のインクジェットプリンタ(セイコー・エプソン社製、MJ-1000V2型)にて塗布することができた。

【比較例】

【0026】

前記のジメチルアミノエタノール添加前の液状組成物を、E型粘度計(東京計器製、25

・ 0℃) で、回転数を変えて粘度を測定したところ、図1の菱形ラインに示すように、0・5rpmで300mPa・secと高く、20rpmでは15mPa・sec、100rpmで8mPa・secと低下した。次に、逆に回転数を下げて行くと、図1の白丸形ラインのように、低回転数ほど粘度が高くなったが、先ほどより低い粘度を示した。この液状組成物を室温で2日間静置したところ、寒天状にゲル化していたが、容器を激しく振ると流動するようになった。

【実施例2】

【0027】

実施例1において、ポリエチレングリコール600に代えて、分子量50万のポリエチレングリコールを液状組成物に対して1%添加したところ、粘度は回転数に関らず10mPa・secでほぼ一定で、スピン塗布機で1500rpm回転速度下に塗布し、乾燥してヘキサクロロジシロキサン蒸気で処理した。塗布膜は干渉色があり、膜厚は510nmでほぼ均一で、比誘電率は2.0であった。

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明では、工業上きわめて重要な、低粘度で且つ安定した粘度のダイヤモンド微粒子液状組成物を得ることができ、各種の塗布装置で塗布して均一なダイヤモンド微粒子膜が形成されることを見出した。この膜は、耐熱性及び熱伝導性に優れた無機質低誘電率膜で、比誘電率は2.0というきわめて低い値を実現した。これにより、多層配線半導体素子や半導体キャパシタばかりでなく、高性能コンデンサなどの高性能電子部品の製造が可能となった。

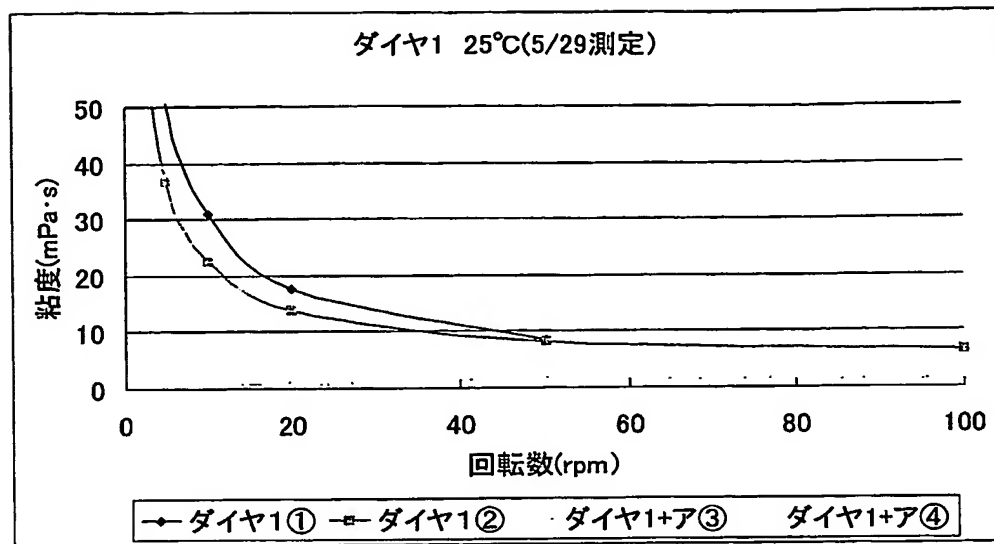
【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明のダイヤモンド微粒子液状組成物と比較例のダイヤモンド微粒子液状組成物との、粘度－回転数の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高耐熱性低誘電率膜として知られるポーラス構造ダイヤモンド微粒子膜は、熱伝導性も高く、半導体集積回路素子の多層配線用絶縁膜として期待されているが、膜原料となるダイヤモンド微粒子液状組成物は粘度安定性が悪く、膜製造において再現性、歩留まりが乏しかった。

【解決手段】ダイヤモンド微粒子のコロイド状水性分散液に、ごく少量のアミンを添加すると極めて低粘度となり、増粘剤で所望の粘度に調整すると、各種塗布装置が利用可能となる。これにより比誘電率 2.0 程度の低誘電率膜の安定した製造が可能となった。

【選択図】図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-361401
受付番号	50301748377
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成16年 2月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年10月22日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	591213232
【住所又は居所】	広島県深安郡神辺町字道上1588番地の2
【氏名又は名称】	ローツェ株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	591040292
【住所又は居所】	大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
【氏名又は名称】	大研化学工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	503360115
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
【氏名又は名称】	独立行政法人 科学技術振興機構

特願 2 0 0 3 - 3 6 1 4 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 2 1 3 2 3 2]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 1 1 月 2 7 日

[変更理由] 住所変更

住 所 広島県深安郡神辺町字道上 1 5 8 8 番地の 2

氏 名 ローツェ株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 6 1 4 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 0 4 0 2 9 2]

1. 変更年月日 1 9 9 1 年 3 月 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号

氏 名 大研化学工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 6 1 4 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 3 3 6 0 1 1 5]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.